

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09022699 A

(43) Date of publication of application: 21.01.97

(51) Int. Cl

H01M 4/64  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/66  
H01M 10/40

(21) Application number: 07171134

(22) Date of filing: 06.07.95

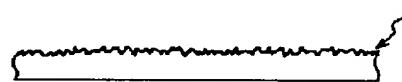
(71) Applicant: TOSHIBA BATTERY CO LTD

(72) Inventor: KANO KOJI  
TSUCHIYA KENJI  
MIYASAKA KOJIRO  
ANZAI KAZUO

(54) POLYMER ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte secondary battery, which is provided with a positive electrode having the structure that an even positive electrode layer at a large quantity of active material can be excellently adhered to a collector, by using a collector made of aluminum foil, of which surface characteristic is improved.



SOLUTION: This battery is provided with a positive electrode formed by laminating positive electrode layers, which includes the active material, the nonaqueous electrolyte and the polymer for holding this electrolyte, on a collector made of aluminium foil 1, a negative electrode, which includes the active material for storing and discharging the lithium ion and which holds the nonaqueous electrolyte, the nonaqueous electrolyte interposed between the positive electrode and the negative electrode, and a solid polymer electrolyte layer, which includes the polymer holding the electrolyte. The surface of the aluminium foil 1 at the positive electrode layer side is formed with the rough surface.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-22699

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	4/64		H 01 M	4/64
	4/02			A
				C
				D
	4/04		4/04	A
	4/66		4/66	A

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-171134

(22)出願日 平成7年(1995)7月6日

(71)出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72)発明者 加納 幸司

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(72)発明者 土屋 謙二

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(72)発明者 宮坂 幸次郎

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマー電解質二次電池

## (57)【要約】

【課題】 表面性状が改質されたアルミニウム箔からなる集電体を用いることによって活物質量を多くした正極層でも前記集電体に対して良好に密着した構造の正極を備えたポリマー電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、リチウムイオンを吸収放出する活物質を含み、かつ非水電解液を保持した負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面が粗面化されていることを特徴とする。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面が粗面化されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項2】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔は、多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項3】 集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記銅箔は、前記負極層側の面が粗面化されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項4】 集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記銅箔は、多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項5】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面が粗面化され、かつ前記銅箔は前記負極層側の面が粗面化されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項6】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔および前記銅箔は、それぞれ多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項7】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項8】 集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記銅箔は、前記負極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項9】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆され、かつ前記銅箔は前記負極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー電解質二次電池に関し、特に電極を改良したポリマー電解質二次電池に係わる。

### 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質とする正極とを具備したリチウム二次電池が知られている。しかしながら、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極を備えた二次電池は、充放電サイクルを繰り返すと負極にリチウムのデンドライトが発生するため、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0003】このようなことから、負極に、例えばコーカス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を用い、LiPF<sub>6</sub>のような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる電解液を用いた非水溶媒二次電池が提案されている。前記非水溶媒二次電池は、デンドライト析出による負極特性の劣化を改善することができるため、電池寿命と安全性を向上することができる。

【0004】一方、米国特許第5,296,318号明細書には正極、負極および電解質層にポリマーを添加することにより柔軟性が付与されたハイブリッドポリマー電解質を有する再充電可能リチウムインターラーション電池、つまりポリマー電解質二次電池が開示されている。このようなポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、例えば銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収出し得る活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む負極層を積層した負極と、前記正極層と前記負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とから構成されている。

【0005】ところで、前記正極層はリチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物のような正極活物質と、六フッ化リン酸リチウムのような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる非水電解液と、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体のような前記電解液を保持するポリマーと、導電性を付与するためのカーボンとを含む組成を有する。

【0006】また、前記負極層は人造グラファイトのようなリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料と、六フ

ッ化リン酸リチウムのような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる非水電解液と、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体のような前記電解液を保持するポリマーとからなる組成を有する。

【0007】前述した組成の正極層および負極層において、容量を増大させるためには前記活物質や炭素質材料の量を可能な限り多く配合することが必要である。しか

しながら、前記正極層中の活物質や負極層中の炭素質材料の量を多くすると、非水電解液の保持の他に接着剤として機能する前記ポリマーの量が相対的に低下する。その結果、このような活物質の量を多く含む正極層や炭素質材料の量を多く含む負極層は前記箔や網体からなる集電体に対する接着性が低下する。したがって、前記正極、負極および固体ポリマー電解質層を積層する工程や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲等において前記正極層と前記集電体との間、前記負極層と前記集電体との間で剥離するという問題があった。

【0008】このことから特開昭63-121263号公報には、正極の活物質や負極の炭素質材料の剥離を改善することが記載されている。すなわち、この公報には厚さ500μm以下の金属箔(集電体)に平均穴径が5mm以下の連通した穴を設け、かつ開口率(金属箔1cm<sup>2</sup>当たりの穴の総面積比率を%表示)を5%以上にすることにより剥離強度を向上することが記載されている。しかしながら、前述した金属箔の開口率が5%を越えると集電体としての機械的強度が低下するという問題があった。

### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、表面性状が改質されたアルミニウム箔からなる集電体を用いることによって活物質量を多くした正極層でも前記集電体に対して良好に密着した構造の正極を備えたポリマー電解質二次電池を提供しようとするものである。

【0010】本発明は、表面性状が改質された銅箔からなる集電体を用いることによってリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料の量を多くした負極層でも前記集電体に対して良好に密着した構造の負極を備えたポリマー電解質二次電池を提供しようとするものである。

【0011】本発明は、表面性状が改質されたアルミニウム箔からなる集電体および表面性状が改質された銅箔からなる集電体を用いることによって活物質量を多く含む正極層でも前記集電体に対して良好に密着した構造の正極と炭素質材料の量を多く含む負極層でも前記集電体に対して良好に密着した構造の負極を備えたポリマー電解質二次電池を提供しようとするものである。

### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活

物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面が粗面化されていることを特徴とするものである。

【0013】本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするものである。

【0014】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記銅箔は、前記負極層側の面が粗面化されていることを特徴とするものである。

【0015】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記銅箔は、多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするものである。

【0016】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面が粗面化され、かつ前記銅箔は前記負極層

側の面が粗面化されていることを特徴とするものである。

【0017】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔および前記銅箔は、それぞれ多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするものである。

【0018】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするものである。

【0019】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記銅箔は、前記正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするものである。

【0020】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記銅箔は、前記正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするものである。

【0021】  
【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるポリマー電解質二次電池を図1～図5を参照して説明する。正極は、集電体1に正極層2を積層した構造を有する。負極

は、集電体3に負極層4を積層した構造を有し、前記負極層4が前記正極の正極層2に対向して配置されている。固体ポリマー電解質層5は、前記正極層2と前記負極層4の間に介在されている。

【0022】次に、前述した正極、負極、固体ポリマー電解質層について詳細に説明する。

### 1) 正極

この正極に用いられる集電体1は、図2に示すように表面が粗面化されたA1箔または図3に示すように多数の微細な孔6が5%未満の開口率で形成されたA1箔からなり、正極層2は活物質、導電材、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する。

【0023】前記A1箔は、例えば5~100μm、より好ましくは10~30μmの厚さを有することが望ましい。A1箔の厚さを5μm未満にすると、破損され易くなり、逆にA1箔の厚さが100μmを越えると正極の体積当たりの放電容量が低下する恐れがある。

【0024】前記表面が粗面化されたA1箔は、表面にアルミナ微粒子、炭化ケイ素微粒子、微粒子状の砂等の研磨粒子を衝突させるサンドブラスト法を採用することができる。このような粗面化されたA1箔は、表面の平均粗さ(R)が1~4μmであることが好ましい。Rを1μm未満にすると粗さが不十分でこのA1箔と前記正極層との密着強度を充分に高めることが困難になる。一方、Rが4μmを越えるとA1箔が破損されやすくなる。

【0025】前記多数の微細な孔6が開口されたA1箔は、例えばA1箔に感光性ドライフィルムを被覆し、露光、現像処理により前記感光性ドライフィルムに微細な孔を形成した後、この感光性ドライフィルムをマスクとしてアルカリ溶液のようなエッティング液により前記A1箔を選択的にエッティング除去する方法が採用される。このようなA1箔は、5%未満の開口率を有することを必須条件として、平均開口径1.0~100μmの微細な孔が25~50000個/cm<sup>2</sup>の密度で形成されていることが好ましい。前記平均開口径を10μm未満にすると、エッティング法でもA1箔に貫通孔を形成することが困難になる。一方、前記平均開口径が100μmを越えるとA1箔の強度が低下する恐れがある。前記A1箔は、前述したのと同様な理由により5~100μm、より好ましくは10~30μmの厚さを有することが望ましい。

【0026】前記活物質としては、例えばリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、Li<sub>x</sub>NiO<sub>y</sub>（ただし、yは原子比で0.05<y≤1.0である）のようなリチウム含有ニッケル酸化物、Li<sub>x</sub>CoO<sub>y</sub>（ただし、yは原子比で0.05<y≤1.0である）のようなリチウム含有コバルト酸化物、Li<sub>x</sub>Co<sub>z</sub>Ni<sub>1-z</sub>O<sub>2</sub>（ただし、y、zは原子比でそれぞれ0.05<y≤1.0、0<z<1.0である）のようなリチウ

ム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムのような種々の酸化物、二硫化チタン、二硫化モリブデンのようなカルコゲン化合物等を用いることができる。特に、リチウムマンガン複合酸化物が好ましい。かかるリチウムマンガン複合酸化物の中でも、組成式がLi<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>（ただし、xは原子比で0.05<x≤2.0である）で表されるものを用いることが好ましい。このような組成のリチウムマンガン複合酸化物を含む正極を備えたポリマー電解質二次電池は、放電容量が向上される。

【0027】前記導電材としては、例えば人造黒鉛、アセチレンブラックなどのカーボンブラックを挙げることができる。前記電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0028】前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン等を挙げができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0029】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウツッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]などのリチウム塩（電解質）が挙げられる。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2.0モル/1とすることが望ましい。

【0030】前記ポリマーとしては、例えばビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体を用いることができる。このような共重合体において、VDFは共重合体の骨格部で機械的強度の向上に寄与し、HFPは前記共重合体に非晶質の状態で取り込まれ、前記電解液の保持とリチウムイオンの透過部として機能する。前記HFPの共重割合は、前記共重合体の合成方法にも依存するが、通常、最大で20重量%前後である。

【0031】本発明に係わる別の正極は、導電性ポリマー皮膜が片面に被覆されアルミニウム箔からなる集電体と、この集電体の前記導電性ポリマー皮膜に積層された前述した活物質、導電材、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する正極層とから構成される。

【0032】前記導電性ポリマーのベース材は、前記A1箔に対して良好に密着するものであればいかなるもの

でもよいが、前記正極層との密着性、なじみを考慮すると正極層中のポリマーに近い性質を有するものを選ぶことが好ましい。例えば、前記正極層に含有されるポリマーとして前述したVDF-HFP共重合体を用いる場合には前記導電性ポリマーのベース材としてポリビニリデンフロライド(PVDF)を使用することが好ましい。

【0033】前記導電性ポリマー中に含まれる導電材としては、例えばアセチレンブラック、グラファイ、窒化チタン粉末等を用いることができる。前記導電性ポリマー皮膜は、前記A1箔に対して0.5~2μmの厚さで被覆することが好ましい。  
10

【0034】なお、前記集電体は後述する負極の集電体として表面が粗面化されたCu箔からなるもの、多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されたCu箔または負極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されたCu箔からなるものを用いた場合、A1箔またはA1メッシュから形成することを許容する。

#### 【0035】2) 負極

この負極を構成する集電体3は、図4に示すように表面が粗面化されたCu箔または図5に示すように多数の微細な孔7が5%未満の開口率で形成されたCu箔からなり、負極層4はリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する。

【0036】前記Cu箔は、例えば5~100μm、より好ましくは10~30μmの厚さを有することが望ましい。Cu箔の厚さを5μm未満にすると、破損され易くなり、逆にCu箔の厚さが100μmを越えると正極の体積当たりの放電容量が低下する恐れがある。

【0037】前記表面が粗面化されたCu箔は、例えば表面にアルミナ微粒子、炭化ケイ素微粒子、微粒子状の砂等の研磨粒子を衝突させるサンドブラスト法を採用することができる。このような粗面化されたCu箔は、表面の平均粗さ(R)が1~4μmであることが好ましい。Rを1μm未満にすると粗さが不十分でこのCu箔と前記正極層との密着強度を充分に高めることができ難くなる。一方、Rが4μmを越えるとCu箔が破損されやすくなる。

【0038】前記多数の微細な孔7が開口されたCu箔は、例えばCu箔に感光性ドライフィルムを被覆し、露光、現像処理により前記感光性ドライフィルムに微細な孔を形成した後、この感光性ドライフィルムをマスクとして塩化第二鉄溶液のようなエッティング液により前記Cu箔を選択的にエッティング除去する方法が採用される。このようなCu箔は、5%未満の開口率を有することを必須条件として、平均開口径10~100μmの微細な孔が25~50000個/cm<sup>2</sup>の密度で形成されていることが好ましい。前記平均開口径を10μm未満にすると、エッティング法でもCu箔に貫通孔を形成することが困難になる。一方、前記平均開口径が100μmを越

るとCu箔の強度が低下する恐れがある。前記Cu箔は、前述したのと同様な理由により5~100μm、より好ましくは10~30μmの厚さを有することが望ましい。

【0039】前記炭素質材料としては、例えば有機高分子化合物(例えは、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等)を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、または人造グラファイト、天然グラファイト等を挙げることができる。中でも、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、500℃~3000℃の温度で、常圧または減圧状態で前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を用いることが好ましい。

【0040】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。本発明に係わる別の負極は、導電性ポリマー皮膜が片面に被覆され銅箔からなる集電体と、この集電体の前記導電性ポリマー皮膜に積層された前述した炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する負極層とから構成される。

【0041】前記導電性ポリマーのベース材は、前記Cu箔に対して良好に密着するものであればいかなるものでもよいが、前記負極層との密着性、なじみを考慮すると負極層中のポリマーに近い性質を有するものを選ぶことが好ましい。例えば、前記負極層に含有されるポリマーとして前述したVDF-HFP共重合体を用いる場合には前記導電性ポリマーのベース材としてポリビニリデンフロライド(PVDF)を使用することが好ましい。

【0042】前記導電性ポリマー中に含まれる導電材としては、例えばアセチレンブラック、グラファイ、窒化チタン粉末等を用いることができる。前記導電性ポリマー皮膜は、前記Cu箔に対して0.5~2μmの厚さで被覆することが好ましい。

【0043】なお、前記集電体は前述した正極の集電体として表面が粗面化されたA1箔からなるもの、または多数の微細な孔が開口されたA1箔からなるものまたは正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されたA1箔からなるものを用いた場合、Cu箔またはC1メッシュから形成することを許容する。

#### 【0044】3) ポリマー電解質層5

このポリマー電解質層5は、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む。

【0045】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。以上説明した本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、図2に示すような表面が粗面化されたアルミニウム箔(A1箔)からなる集電体の前記粗面化表面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極を備える。このような正極は、前記A

1箔と前記正極層とが前記A1箔の粗面化された表面によるアンカー効果により強固に密着される。その結果、前記正極層中の活物質量を増大させ、ポリマー量が相対的に低減されて接着性が低下したとしても、前記A1箔と前記正極層とを良好に接着できる。したがって、前記正極を前記負極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記正極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い正極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0046】また、本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は、図3に示すような多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されたA1箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極を備える。このような正極は、前記A1箔と前記正極層とが前記A1箔の多数の微細な孔によるアンカー効果により著しく強固に密着される。その結果、前記正極層中の活物質量を増大させ、ポリマー量が相対的に低減されて接着性が低下したとしても、前記A1箔と前記正極層とを良好に接着できる。また、前記A1箔は微細な孔の開口率を5%未満に規定することによって、充分な強度の正極を得ることができる。したがって、前記正極を前記負極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記正極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い正極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0047】さらに本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は、図4に示すような表面が粗面化された銅箔(Cu箔)からなる集電体の前記粗面化表面にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む負極層を積層した負極を備える。このような負極は、前記Cu箔と前記負極層とが前記Cu箔の粗面化された表面によるアンカー効果により強固に密着される。その結果、前記負極層中の炭素質材料を増大させ、ポリマー量が相対的に低減されて接着性が低下したとしても、前記Cu箔と前記負極層とを良好に接着できる。したがって、前記負極を前記正極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記負極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い負極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0048】さらに、本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は、図5に示すような多数の微細な孔が開口されたCu箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む負極層を積層した負極を備える。このような負極は、前記Cu箔と前記負極層とが前記Cu

箔の多数の微細な孔によるアンカー効果により著しく強固に密着される。その結果、前記負極層中の炭素質材料を増大させ、ポリマー量が相対的に低減されて接着性が低下したとしても、前記Cu箔と前記負極層とを良好に接着できる。したがって、前記負極を前記正極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記負極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い負極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0049】さらに、本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は導電性ポリマー皮膜が片面に被覆されアルミニウム箔からなる集電体と、この集電体の前記導電性ポリマー皮膜に積層された活物質、導電材、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する正極層とを有する正極を備えている。このような正極は、前記導電性ポリマー皮膜がA1箔に対して高い強度で密着され、前記ポリマーを含む正極層が前記皮膜に積層されているため、結果的には前記A1箔に対して前記正極層を良好に接着できる。特に、VDF-HFP共重合体をポリマーとして含有する正極層をA1箔に積層する際、前記導電性ポリマー皮膜として、ベース材がVDF-HFP共重合体の性質に近似したポリビニリデンフロライド(PVDF)であるものを用いれば、A1箔に対する前記正極層の密着力をより一層高めることが可能になる。したがって、前記正極を前記負極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記正極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い正極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0050】さらに、本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は導電性ポリマー皮膜が片面に被覆され銅箔からなる集電体と、この集電体の前記導電性ポリマー皮膜に積層されたリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する負極層とを有する負極を備えている。このような負極は、前記導電性ポリマー皮膜がCu箔に対して高い強度で密着され、前記ポリマーを含む負極層が前記皮膜に積層されているため、結果的には前記Cu箔に対して前記負極層を良好に接着できる。特に、VDF-HFP共重合体をポリマーとして含有する負極層をCu箔に積層する際、前記導電性ポリマー皮膜として、ベース材がVDF-HFP共重合体の性質に近似したポリビニリデンフロライド(PVDF)であるものを用いれば、Cu箔に対する前記負極層の密着力をより一層高めることが可能になる。したがって、前記負極を前記正極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記正極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い正極

を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

### 【0051】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

(実施例1)まず、厚さ $10\mu\text{m}$ のA1箔に平均粒径 $10\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を圧縮空気と共に吹き付けてサンドブラスト処理を行うことにより表面を粗面化した。得られたA1箔の平均粗さ(R)は、約 $3\mu\text{m}$ であった。

【0052】次いで、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)と二酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)をLiとMnのモル比が1:2となるように混合し、この混合物を800℃の温度で24時間加熱することにより組成式がLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で表される粒子状のリチウムマンガン複合酸化物を調製した。つづいて、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に前記リチウムマンガン複合酸化物およびアセチレンブラックを前記共重合体の固形物が10重量%、前記リチウムマンガン複合酸化物が81重量%、前記アセチレンブラックが9重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状正極層を作製した。

【0053】また、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液にピッチ系炭素繊維(株式会社ペトカ社製商品名；メルブロンミルド)を前記共重合体の固形物が20重量%、前記ピッチ系炭素繊維が80重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状負極層を作製した。

【0054】さらに、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製し、このアセトン溶液をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $30\mu\text{m}$ のシート状固体ポリマー電解質層を作製した。

【0055】次いで、前記シート状正極層と表面が粗面化された前記アルミニウム箔(正極集電体)とをダブルロールラミネータを用いてそれぞれ積層し、シート状正極とし、同時に前記シート状負極層と銅箔(負極集電体)とをダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極とし、これらの正極、負極の間に前記シート状固体ポリマー電解質層を介在させ、ダブルロールラミネータを用いて積層した。この5層積層物を六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)がエチレンカーボネート(E

C)ジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(混合比2:1)に1モル/1溶解された電解液に前記シート状物を10分間浸漬して前記シート状正極層、シート状負極層およびシート状固体ポリマー電解質層に前記電解液を含浸させることにより前述した図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

【0056】(実施例2)厚さ $15\mu\text{m}$ のA1箔に感光性ドライフィルムを被覆し、露光、現像処理により前記感光性ドライフィルムに微細な孔を形成した後、この感光性ドライフィルムをマスクとして水酸化ナトリウム溶液(エッティング液)により前記A1箔を選択的にエッティング除去することにより平均開口径 $15\mu\text{m}$ の微細な孔を約10000個/cm<sup>2</sup>の密度で形成した。なお、前記A1箔の前記微細孔の開口率は約2%であった。得られたA1箔からなる集電体に実施例1と同様なシート状正極層をダブルロールラミネータを用いて積層してシート状正極を作製した。

【0057】次いで、前記シート状正極を用いた以外、実施例1と同様で、図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

(実施例3)厚さ $12\mu\text{m}$ のCu箔に平均粒径 $8\mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末を圧縮空気と共に吹き付けてサンドブラスト処理を行うことにより表面を粗面化した。得られたCu箔の平均粗さ(R)は、約 $2\mu\text{m}$ であった。つづいて、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液にピッチ系炭素繊維(株式会社ペトカ社製商品名；メルブロンミルド)を前記共重合体の固形物が10重量部、前記ピッチ系炭素繊維が90重量部になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状負極層を作製した。次いで、得られた前記Cu箔からなる集電体に前記シート状負極層をダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極を作製した。

【0058】また、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に実施例1と同様な前記粒子状のリチウムマンガン複合酸化物およびアセチレンブラックを前記共重合体の固形物が20重量%、前記リチウムマンガン複合酸化物が72重量%、アセチレンブラックが8重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状正極層を作製した。得られたシート状正極層と表面に粗面化処理が表面に施されていないA1箔(正極集電体)とをダブルロールラミネータを用いて積層してシート状正極を作製した。

【0059】次いで、前記シート状負極、シート状正極を用いた以外、実施例1と同様で、図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

(実施例4) 厚さ $10\mu\text{m}$ のCu箔に感光性ドライフィルムを被覆し、露光、現像処理により前記感光性ドライフィルムに微細な孔を形成した後、この感光性ドライフィルムをマスクとして塩化第二鉄溶液(エッチング液)により前記Cu箔を選択的にエッチング除去することにより平均開口径 $20\mu\text{m}$ の微細な孔を約10000個/ $\text{cm}^2$ の密度で形成した。なお、前記Cu箔の前記微細孔の開口率は約3%であった。得られたCu箔からなる集電体に実施例3と同様なシート状負極層をダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極を作製した。

【0060】次いで、前記シート状負極および実施例3と同様なシート状正極を用いた以外、実施例1と同様で、図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

(比較例1) まず、ビニリデンフロライドーへキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に実施例1と同様なリチウムマンガン複合酸化物およびアセチレンブラックを前記共重合体の固形物が20重量%、前記リチウムマンガン複合酸化物が72重量%、前記アセチレンブラックが8重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状正極層を作製した。

【0061】また、ビニリデンフロライドーへキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液にピッチ系炭素繊維(株式会社ペトカ社製商品名；メルブロンミルド)を前記共重合体の固形物が20重量%、前記ピッチ系炭素繊維が80重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状負極層を作製した。

【0062】さらに、ビニリデンフロライドーへキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製し、このアセトン溶液をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $30\mu\text{m}$ のシート状固体ポリマー電解質層を作製した。

【0063】次いで、前記シート状正極層と粗面化処理が施されていないアルミニウム箔(正極集電体)とをダブルロールラミネータを用いてそれぞれ積層し、シート状正極とし、同時に前記シート状負極層と粗面化処理が

施されていない銅箔(負極集電体)とをダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極とし、これらの正極、負極の間に前記シート状固体ポリマー電解質層を介在させ、ダブルロールラミネータを用いて積層した。この5層積層物を六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)がエチレンカーボネート(EC)ージメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(混合比2:1)に1モル/1溶解された電解液に前記シート状物を10分間浸漬して前記シート状正極層、シート状負極層およびシート状固体ポリマー電解質層に前記電解液を含浸させることにより前述した図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

【0064】得られた実施例1、2および比較例1のシート状正極から長さ $10\text{cm}$ の試料片をそれぞれ切り出した。これらの試料片を直径 $4\text{mm}$ の丸棒にそれらの正極層の面が外側になるように巻き付けた後、引伸ばすことにより前記正極層のひび、欠け、剥がれの有無を観察することにより正極層の曲げ強度を調べた。その結果、実施例1、2および比較例1の正極層はいずれもひび等が発生しなかった。

したがって、表面が粗面化処理されたり、微細な孔が開口されたA1箔からなる集電体を用いた実施例1、2の正極は、表面処理がなされてないA1箔からなる集電体と実施例1に比べて活物質量を減少させてVDF-HFPの共重合体の量を相対的に多くしたシート状正極層とを積層した構造の比較例1の正極と同等の密着強度を有し、しかも比較例1の正極に比べて活物質の量を増大できる。

【0065】また、得られた実施例3、4および比較例1のシート状負極から長さ $10\text{cm}$ の試料片をそれぞれ切り出した。これらの試料片を直径 $4\text{mm}$ の丸棒にそれらの負極層の面が外側になるように巻き付けた後、引伸ばすことにより前記負極層のひび、欠け、剥がれの有無を観察することにより負極層の曲げ強度を調べた。

その結果、実施例3、4および比較例1の負極層はいずれもひび等が発生しなかった。したがって、表面が粗面化処理されたり、微細な孔が開口されたCu箔からなる集電体を用いた実施例3、4の負極は、表面処理がなされてないCu箔からなる集電体と実施例3、4に比べて炭素質材料の量を減少させてVDF-HFPの共重合体の量を相対的に多くしたシート状正極層とを積層した構造の比較例1の負極と同等の密着強度を有し、しかも比較例1の負極に比べて炭素質材料の量を増大できる。

【0066】さらに、得られた実施例1~4および比較例1の二次電池について、充電電流 $40\text{mA}$ 、4.2V、10時間の定電流定電圧充電を行った後、2.7Vまで $40\text{mA}$ の電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の1サイクル目および50サイクル目の放電容量を測定した。その結果、実施例1の二次電池はいずれも1サイクル目の放電容量が、 $225\text{mA}\cdot\text{h}$ 、50サイクル目の放電容量が $200\text{mA}\cdot\text{h}$ 、実施例2の二次電池は

1サイクル目の放電容量が220mA h、50サイクル目の放電容量が198mA h、実施例3の二次電池は1サイクル目の放電容量が240mA h、50サイクル目の放電容量が216mA h、実施例4の二次電池は1サイクル目の放電容量が235mA h、50サイクル目の放電容量が215mA hで、高い放電容量を有することがわかった。したがって、実施例1～4のポリマー電解質二次電池は高容量化を実現することができる。これに対し、比較例1の二次電池は1サイクル目の放電容量が、200mA h、50サイクル目の放電容量が180mA hであった。

【0067】(実施例7) ポリビニリデンフロライドのN-メチル-2ピロリドン溶液に導電材としてのアセチレンブラックを前記ポリマーの固形物が50重量%、前記アセチレンブラック(AB)が50重量%になるように添加して導電性懸濁物を調製した。この懸濁液を粗面化処理が施されていない厚さ10μmのA1箔にキャスティングにより成膜し、自然対流式空気乾燥器で90℃の温度にて乾燥することにより導電性を有する平均厚さ約3μmのPVDF-AB複合皮膜を形成した。つづいて、前記A1箔のPVDF-AB複合皮膜に実施例1と同様なシート状正極層を前記VDF-HFP共重合体の軟化点付近の温度で加熱しながらダブルロールラミネータを用いて積層してシート状正極を作製した。

【0068】次いで、前記シート状正極を用いた以外、実施例1と同様で、図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

(実施例8) 実施例7と同様な導電性懸濁物を、粗面化処理が施されていない厚さ12μmのCu箔にキャスティングにより成膜し、自然対流式空気乾燥器で90℃の温度にて乾燥することにより導電性を有する平均厚さ約3μmのPVDF-AB複合皮膜を形成した。つづいて、前記Cu箔のPVDF-AB複合皮膜に実施例3と同様なシート状負極層を前記VDF-HFP共重合体の軟化点付近の温度で加熱しながらダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極を作製した。

【0069】次いで、前記シート状負極および実施例3のシート状正極を用いた以外、実施例1と同様で、図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。得られた実施例7のシート状正極および実施例8のシート状負極について前述したのと同様な方法により剥離試験を行った。その結果、実施例7においては正極層のひび、欠け、部分的な剥離は皆無であった。また、実施例8においては負極層のひび、欠け、部分的な剥離は皆無

であった。

【0070】また、得られた実施例7、8の二次電池について、充電電流40mA、4.2V、10時間の定電流定電圧充電を行った後、2.7Vまで40mAの電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の1サイクル目および50サイクル目の放電容量を測定した。その結果、実施例7、8の二次電池はいずれも1サイクル目の放電容量が、225mA h、50サイクル目の放電容量が216mA hで、高い放電容量を有することがわかった。したがって、実施例7、8のポリマー電解質二次電池は高容量化を実現することができる。

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば表面性状が改質されたアルミニウム箔からなる集電体を用いることによって活物質量を多くした正極層でも前記集電体に対して良好に密着でき、前記正極を前記負極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記正極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い正極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を提供することができる。

【0072】また、本発明によれば表面性状が改質されたCu箔からなる集電体を用いることによって炭素質材料の量を多くした負極層でも前記集電体に対して良好に密着でき、前記負極を前記正極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記負極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い負極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を提供することができる。

【図1】本発明に係るポリマー電解質二次電池を示す斜視図。

【図2】本発明の正極の集電体に用いられるA1箔を示す正面図。

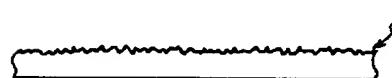
【図3】本発明の正極の集電体に用いられる別のA1箔を示す断面図。

【図4】本発明の負極の集電体に用いられるCu箔を示す正面図。

【図5】本発明の負極の集電体に用いられる別のCu箔を示す断面図。

1、3…集電体、2…正極層、4…負極層、5…ポリマー電解質層、6、7…孔。

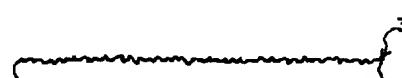
【図2】



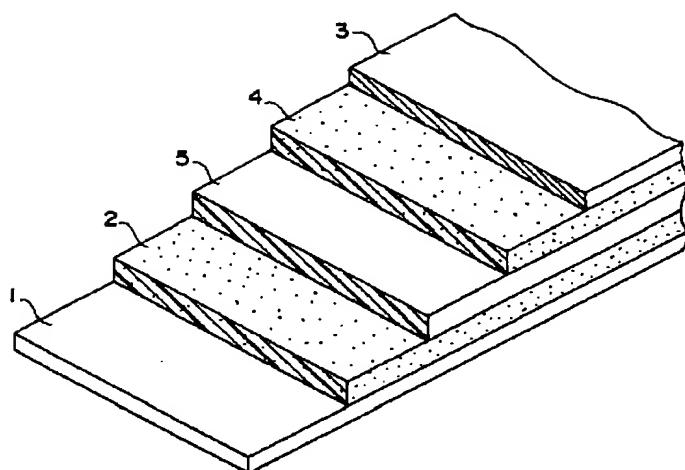
【図3】



【図4】



【図1】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H 01 M 10/40

識別記号 庁内整理番号

F I

H 01 M 10/40

技術表示箇所

Z

B

(72) 発明者 安斎 和雄

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPC)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09022699 A**

(43) Date of publication of application: **21.01.97**

(51) Int. Cl      **H01M 4/64**  
**H01M 4/02**  
**H01M 4/04**  
**H01M 4/66**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **07171134**

(22) Date of filing: **06.07.95**

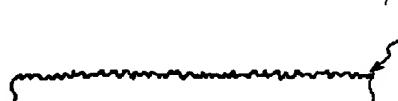
(71) Applicant: **TOSHIBA BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **KANO KOJI  
TSUCHIYA KENJI  
MIYASAKA KOJIRO  
ANZAI KAZUO**

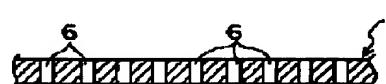
**(54) POLYMER ELECTROLYTE SECONDARY  
BATTERY**

**(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polymer electrolyte secondary battery, which is provided with a positive electrode having the structure that an even positive electrode layer at a large quantity of active material can be excellently adhered to a collector, by using a collector made of aluminum foil, of which surface characteristic is improved.



**SOLUTION:** This battery is provided with a positive electrode formed by laminating positive electrode layers, which includes the active material, the nonaqueous electrolyte and the polymer for holding this electrolyte, on a collector made of aluminium foil 1, a negative electrode, which includes the active material for storing and discharging the lithium ion and which holds the nonaqueous electrolyte, the nonaqueous electrolyte interposed between the positive electrode and the negative electrode, and a solid polymer electrolyte layer, which includes the polymer holding the electrolyte. The surface of the aluminium foil 1 at the positive electrode layer side is formed with the rough surface.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK  
(USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-22699

(43)公開日 平成9年(1997)1月21日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M	4/64		H 01 M	4/64
	4/02			C
				D
	4/04		4/04	A
	4/66		4/66	A

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平7-171134	(71)出願人	000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号
(22)出願日	平成7年(1995)7月6日	(72)発明者	加納 幸司 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝 電池株式会社内
		(72)発明者	土屋 謙二 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝 電池株式会社内
		(72)発明者	宮坂 幸次郎 東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝 電池株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリマー電解質二次電池

(57)【要約】

【課題】 表面性状が改質されたアルミニウム箔からなる集電体を用いることによって活物質量を多くした正極層でも前記集電体に対して良好に密着した構造の正極を備えたポリマー電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、リチウムイオンを吸収放出する活物質を含み、かつ非水電解液を保持した負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面が粗面化されていることを特徴とする。



THIS PAGE BLANK  
(USPTO)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面が粗面化されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項2】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔は、多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項3】 集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記銅箔は、前記負極層側の面が粗面化されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項4】 集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記銅箔は、多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項5】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面が粗面化され、かつ前記銅箔は前記負極層側の面が粗面化されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項6】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔および前記銅箔は、それぞれ多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項7】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項8】 集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記銅箔は、前記負極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項9】 アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、

前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆され、かつ前記銅箔は前記負極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

THIS PAGE BLANK  
(USPTO)

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー電解質二次電池に関し、特に電極を改良したポリマー電解質二次電池に係わる。

### 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質とする正極とを具備したリチウム二次電池が知られている。しかしながら、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極を備えた二次電池は、充放電サイクルを繰り返すと負極にリチウムのデンドライトが発生するため、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0003】このようなことから、負極に、例えばコーカス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を用い、LiPF<sub>6</sub>のような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる電解液を用いた非水溶媒二次電池が提案されている。前記非水溶媒二次電池は、デンドライト析出による負極特性の劣化を改善することができるため、電池寿命と安全性を向上することができる。

【0004】一方、米国特許第5,296,318号明細書には正極、負極および電解質層にポリマーを添加することにより柔軟性が付与されたハイブリッドポリマー電解質を有する再充電可能なリチウムインターラーション電池、つまりポリマー電解質二次電池が開示されている。このようなポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、例えば銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出し得る活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む負極層を積層した負極と、前記正極層と前記負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とから構成されている。

【0005】ところで、前記正極層はリチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物のような正極活物質と、六フッ化リニアリチウムのような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる非水電解液と、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体のような前記電解液を保持するポリマーと、導電性を付与するためのカーボンとを含む組成を有する。

【0006】また、前記負極層は人造グラファイトのようなリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料と、六フ

ッ化リニアリチウムのような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる非水電解液と、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体のような前記電解液を保持するポリマーとからなる組成を有する。

【0007】前述した組成の正極層および負極層において、容量を増大させるためには前記活物質や炭素質材料の量を可能な限り多く配合することが必要である。しか

10 しながら、前記正極層中の活物質や負極層中の炭素質材料の量を多くすると、非水電解液の保持の他に接着剤として機能する前記ポリマーの量が相対的に低下する。その結果、このような活物質の量を多く含む正極層や炭素質材料の量を多く含む負極層は前記箔や網体からなる集電体に対する接着性が低下する。したがって、前記正極、負極および固体ポリマー電解質層を積層する工程や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲等において前記正極層と前記集電体との間、前記負極層と前記集電体との間で剥離するという問題があった。

20 【0008】このようなことから特開昭63-121263号公報には、正極の活物質や負極の炭素質材料の剥離を改善することが記載されている。すなわち、この公報には厚さ500μm以下の金属箔(集電体)に平均穴径が5mm以下の連通した穴を設け、かつ開口率(金属箔1cm<sup>2</sup>当たりの穴の総面積比率を%表示)を5%以上にすることにより剥離強度を向上することが記載されている。しかしながら、前述した金属箔の開口率が5%を越えると集電体としての機械的強度が低下するという問題があった。

### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、表面性状が改質されたアルミニウム箔からなる集電体を用いることによって活物質量を多くした正極層でも前記集電体に対して良好に密着した構造の正極を備えたポリマー電解質二次電池を提供しようとするものである。

【0010】本発明は、表面性状が改質された銅箔からなる集電体を用いることによってリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料の量を多くした負極層でも前記集電体に対して良好に密着した構造の負極を備えたポリマー電解質二次電池を提供しようとするものである。

40 【0011】本発明は、表面性状が改質されたアルミニウム箔からなる集電体および表面性状が改質された銅箔からなる集電体を用いることによって活物質量を多く含む正極層でも前記集電体に対して良好に密着した構造の正極と炭素質材料の量を多く含む負極層でも前記集電体に対して良好に密着した構造の負極を備えたポリマー電解質二次電池を提供しようとするものである。

### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活

THIS PAGE BLANK (USPTO)

物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面が粗面化されていることを特徴とするものである。

【0013】本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活性物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするものである。

【0014】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、集電体に活性物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記銅箔は、前記負極層側の面が粗面化されていることを特徴とするものである。

【0015】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記銅箔は、多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されていることを特徴とするものである。

【0016】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活性物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面が粗面化され、かつ前記銅箔は前記負極層

側の面が粗面化されていることを特徴とするものである。

【0017】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質  
二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活性質、  
非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む  
正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔および前記銅箔は、それぞれ多数の微細な孔が5%未満の開口率

で形成されていることを特徴とするものである。

【0018】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするものである。

【0019】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、集電体に活性物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記銅箔は、前記負極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするものである。

【0020】本発明に係わるさらに別のポリマー電解質二次電池は、アルミニウム箔からなる集電体に活性質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と、銅箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料を含み、かつ非水電解液を保持した負極層を積層した負極と、前記正極の正極層および前記負極の負極層の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備し、前記アルミニウム箔は、前記正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆され、かつ前記銅箔は前記負極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されていることを特徴とするものである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるポリマー電解質二次電池を図1～図5を参照して説明する。正極は、集電体1に正極層2を積層した構造を有する。負極

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

は、集電体3に負極層4を積層した構造を有し、前記負極層4が前記正極の正極層2に対向して配置されている。固体ポリマー電解質層5は、前記正極層2と前記負極層4の間に介在されている。

【0022】次に、前述した正極、負極、固体ポリマー電解質層について詳細に説明する。

### 1) 正極

この正極に用いられる集電体1は、図2に示すように表面が粗面化されたA1箔または図3に示すように多数の微細な孔6が5%未満の開口率で形成されたA1箔からなり、正極層2は活性物質、導電材、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する。

【0023】前記A1箔は、例えば5~100μm、より好ましくは10~30μmの厚さを有することが望ましい。A1箔の厚さを5μm未満にすると、破損され易くなり、逆にA1箔の厚さが100μmを越えると正極の体積当たりの放電容量が低下する恐れがある。

【0024】前記表面が粗面化されたA1箔は、表面にアルミナ微粒子、炭化ケイ素微粒子、微粒子状の砂等の研磨粒子を衝突させるサンドブラスト法を採用することができる。このような粗面化されたA1箔は、表面の平均粗さ(R)が1~4μmであることが好ましい。Rを1μm未満にすると粗さが不十分でこのA1箔と前記正極層との密着強度を充分に高めることが困難になる。一方、Rが4μmを越えるとA1箔が破損されやすくなる。

【0025】前記多数の微細な孔6が開口されたA1箔は、例えばA1箔に感光性ドライフィルムを被覆し、露光、現像処理により前記感光性ドライフィルムに微細な孔を形成した後、この感光性ドライフィルムをマスクとしてアルカリ溶液のようなエッティング液により前記A1箔を選択的にエッティング除去する方法が採用される。このようなA1箔は、5%未満の開口率を有することを必須条件として、平均開口径10~100μmの微細な孔が25~50000個/cm<sup>2</sup>の密度で形成されていることが好ましい。前記平均開口径を10μm未満にすると、エッティング法でもA1箔に貫通孔を形成することが困難になる。一方、前記平均開口径が100μmを越えるとA1箔の強度が低下する恐れがある。前記A1箔は、前述したのと同様な理由により5~100μm、より好ましくは10~30μmの厚さを有することが望ましい。

【0026】前記活性物質としては、例えばリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、Li<sub>x</sub>NiO<sub>y</sub>(ただし、yは原子比で0.05<y≤1.0である)のようなリチウム含有ニッケル酸化物、Li<sub>x</sub>CoO<sub>y</sub>(ただし、yは原子比で0.05<y≤1.0である)のようなリチウム含有コバルト酸化物、Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>O<sub>2</sub>(ただし、y、zは原子比でそれぞれ0.05<y≤1.0、0<z<1.0である)のようなリチウ

ム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムのような種々の酸化物、二硫化チタン、二硫化モリブデンのようなカルコゲン化合物等を用いることができる。特に、リチウムマンガン複合酸化物が好ましい。かかるリチウムマンガン複合酸化物の中でも、組成式がLi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(ただし、xは原子比で0.05<x≤2.0である)で表されるものを用いることが好ましい。このような組成のリチウムマンガン複合酸化物を含む正極を備えたポリマー電解質二次電池10は、放電容量が向上される。

【0027】前記導電材としては、例えば人造黒鉛、アセチレンブラックなどのカーボンブラックを挙げることができる。前記電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0028】前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン等を挙げるできる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0029】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、ホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF<sub>6</sub>)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム[LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]などのリチウム塩(電解質)が挙げられる。前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2.0モル/1することが望ましい。

【0030】前記ポリマーとしては、例えばビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体を用いることができる。このような共重合体において、VDFは共重合体の骨格部で機械的強度の向上に寄与し、HFPは前記共重合体に非晶質の状態で取り込まれ、前記電解液の保持とリチウムイオンの透過部として機能する。前記HFPの共重割合は、前記共重合体の合成方法にも依存するが、通常、最大で20重量%前後である。

【0031】本発明に係わる別の正極は、導電性ポリマー皮膜が片面に被覆されアルミニウム箔からなる集電体と、この集電体の前記導電性ポリマー皮膜に積層された前述した活性物質、導電材、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する正極層とから構成される。

【0032】前記導電性ポリマーのベース材は、前記A1箔に対して良好に密着するものであればいかなるもの

THIS PAGE BLANK (upr0)

でもよいが、前記正極層との密着性、なじみを考慮すると正極層中のポリマーに近い性質を有するものを選ぶことが好ましい。例えば、前記正極層に含有されるポリマーとして前述したVDF-HFP共重合体を用いる場合には前記導電性ポリマーのベース材としてポリビニリデンフロライド(PVDF)を使用することが好ましい。

【0033】前記導電性ポリマー中に含まれる導電材としては、例えばアセチレンブラック、グラファイ、窒化チタン粉末等を用いることができる。前記導電性ポリマー皮膜は、前記A1箔に対して0.5~2μmの厚さで被覆することが好ましい。

【0034】なお、前記集電体は後述する負極の集電体として表面が粗面化されたCu箔からなるもの、多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されたCu箔または負極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されたCu箔からなるものを用いた場合、A1箔またはA1メッシュから形成することを許容する。

#### 【0035】2) 負極

この負極を構成する集電体3は、図4に示すように表面が粗面化されたCu箔または図5に示すように多数の微細な孔7が5%未満の開口率で形成されたCu箔からなり、負極層4はリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する。

【0036】前記Cu箔は、例えば5~100μm、より好ましくは10~30μmの厚さを有することが望ましい。Cu箔の厚さを5μm未満にすると、破損され易くなり、逆にCu箔の厚さが100μmを越えると正極の体積当たりの放電容量が低下する恐れがある。

【0037】前記表面が粗面化されたCu箔は、例えば表面にアルミナ微粒子、炭化ケイ素微粒子、微粒子状の砂等の研磨粒子を衝突させるサンドブラスト法を採用することができる。このような粗面化されたCu箔は、表面の平均粗さ(R)が1~4μmであることが好ましい。Rを1μm未満にすると粗さが不十分でこのCu箔と前記正極層との密着強度を充分に高めることができなくなる。一方、Rが4μmを越えるとCu箔が破損されやすくなる。

【0038】前記多数の微細な孔7が開口されたCu箔は、例えばCu箔に感光性ドライフィルムを被覆し、露光、現像処理により前記感光性ドライフィルムに微細な孔を形成した後、この感光性ドライフィルムをマスクとして塩化第二鉄溶液のようなエッチング液により前記Cu箔を選択的にエッチング除去する方法が採用される。このようなCu箔は、5%未満の開口率を有することを必須条件として、平均開口径10~100μmの微細な孔が25~50000個/cm<sup>2</sup>の密度で形成されていることが好ましい。前記平均開口径を10μm未満にすると、エッチング法でもCu箔に貫通孔を形成することが困難になる。一方、前記平均開口径が100μmを越

(6) 10

るとCu箔の強度が低下する恐れがある。前記Cu箔は、前述したのと同様な理由により5~100μm、より好ましくは10~30μmの厚さを有することが望ましい。

【0039】前記炭素質材料としては、例えば有機高分子化合物(例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等)を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、または人造グラファイト、天然グラファイト等を

10 挙げることができる。中でも、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、500℃~3000℃の温度で、常圧または減圧状態で前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を用いることが好ましい。

【0040】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。本発明に係わる別の負極は、導電性ポリマー皮膜が片面に被覆され銅箔からなる集電体と、この集電体の前記導電性ポリマー皮膜に積層された前述した炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する負極層とから構成される。

【0041】前記導電性ポリマーのベース材は、前記Cu箔に対して良好に密着するものであればいかなるものでもよいが、前記負極層との密着性、なじみを考慮すると負極層中のポリマーに近い性質を有するものを選ぶことが好ましい。例えば、前記負極層に含有されるポリマーとして前述したVDF-HFP共重合体を用いる場合には前記導電性ポリマーのベース材としてポリビニリデンフロライド(PVDF)を使用することが好ましい。

30 【0042】前記導電性ポリマー中に含まれる導電材としては、例えばアセチレンブラック、グラファイ、窒化チタン粉末等を用いることができる。前記導電性ポリマー皮膜は、前記Cu箔に対して0.5~2μmの厚さで被覆することが好ましい。

【0043】なお、前記集電体は前述した正極の集電体として表面が粗面化されたA1箔からなるもの、または多数の微細な孔が開口されたA1箔からなるものまたは正極層側の面に導電性ポリマー皮膜が被覆されたA1箔からなるものを用いた場合、Cu箔またはCuメッシュから形成することを許容する。

#### 【0044】3) ポリマー電解質層5

このポリマー電解質層5は、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む。

【0045】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。以上説明した本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、図2に示すような表面が粗面化されたアルミニウム箔(A1箔)からなる集電体の前記粗面化表面に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極を備える。このような正極は、前記A

*THIS PAGE BLANK  
(USPTO)*

1箔と前記正極層とが前記A1箔の粗面化された表面によるアンカー効果により強固に密着される。その結果、前記正極層中の活物質量を増大させ、ポリマー量が相対的に低減されて接着性が低下したとしても、前記A1箔と前記正極層とを良好に接着できる。したがって、前記正極を前記負極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記正極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い正極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0046】また、本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は、図3に示すような多数の微細な孔が5%未満の開口率で形成されたA1箔からなる集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極を備える。このような正極は、前記A1箔と前記正極層とが前記A1箔の多数の微細な孔によるアンカー効果により著しく強固に密着される。その結果、前記正極層中の活物質量を増大させ、ポリマー量が相対的に低減されて接着性が低下したとしても、前記A1箔と前記正極層とを良好に接着できる。また、前記A1箔は微細な孔の開口率を5%未満に規定することによって、充分な強度の正極を得ることができ。したがって、前記正極を前記負極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記正極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い正極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0047】さらに本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は、図4に示すような表面が粗面化された銅箔(Cu箔)からなる集電体の前記粗面化表面にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む負極層を積層した負極を備える。このような負極は、前記Cu箔と前記負極層とが前記Cu箔の粗面化された表面によるアンカー効果により強固に密着される。その結果、前記負極層中の炭素質材料を増大させ、ポリマー量が相対的に低減されて接着性が低下したとしても、前記Cu箔と前記負極層とを良好に接着できる。したがって、前記負極を前記正極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記負極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い負極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0048】さらに、本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は、図5に示すような多数の微細な孔が開口されたCu箔からなる集電体にリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む負極層を積層した負極を備える。このような負極は、前記Cu箔と前記負極層とが前記Cu

箔の多数の微細な孔によるアンカー効果により著しく強固に密着される。その結果、前記負極層中の炭素質材料を増大させ、ポリマー量が相対的に低減されて接着性が低下したとしても、前記Cu箔と前記負極層とを良好に接着できる。したがって、前記負極を前記正極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記負極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い負極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0049】さらに、本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は導電性ポリマー皮膜が片面に被覆されアルミニウム箔からなる集電体と、この集電体の前記導電性ポリマー皮膜に積層された活物質、導電材、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する正極層とを有する正極を備えている。このような正極は、前記導電性ポリマー皮膜がA1箔に対して高い強度で密着され、前記ポリマーを含む正極層が前記皮膜に積層されているため、結果的には前記A1箔に対して前記正極層を良好に接着できる。特に、VDF-HFP共重合体をポリマーとして含有する正極層をA1箔に積層する際、前記導電性ポリマー皮膜として、ベース材がVDF-HFP共重合体の性質に近似したポリビニリデンフロライド(PVDF)であるものを用いれば、A1箔に対する前記正極層の密着力をより一層高めることが可能になる。したがって、前記正極を前記負極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記正極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い正極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

【0050】さらに、本発明に係わる別のポリマー電解質二次電池は導電性ポリマー皮膜が片面に被覆され銅箔からなる集電体と、この集電体の前記導電性ポリマー皮膜に積層されたリチウムイオンを吸収放出する炭素質材料、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含有する負極層とを有する負極を備えている。このような負極は、前記導電性ポリマー皮膜がCu箔に対して高い強度で密着され、前記ポリマーを含む負極層が前記皮膜に積層されているため、結果的には前記Cu箔に対して前記負極層を良好に接着できる。特に、VDF-HFP共重合体をポリマーとして含有する負極層をCu箔に積層する際、前記導電性ポリマー皮膜として、ベース材がVDF-HFP共重合体の性質に近似したポリビニリデンフロライド(PVDF)であるものを用いれば、Cu箔に対する前記負極層の密着力をより一層高めることが可能になる。したがって、前記負極を前記正極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記正極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い正極

*THIS PAGE BLANK (USPTO)*

を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を得ることができる。

### 【0051】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

(実施例1) まず、厚さ $10\mu\text{m}$ のA1箔に平均粒径 $10\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を圧縮空気と共に吹き付けてサンドブラスト処理を行うことにより表面を粗面化した。得られたA1箔の平均粗さ(R)は、約 $3\mu\text{m}$ であった。

【0052】次いで、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)と二酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)をLiとMnのモル比が1:2となるように混合し、この混合物を $800^{\circ}\text{C}$ の温度で24時間加熱することにより組成式がLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>で表される粒子状のリチウムマンガン複合酸化物を調製した。つづいて、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に前記リチウムマンガン複合酸化物およびアセチレンブラックを前記共重合体の固形物が10重量%、前記リチウムマンガン複合酸化物が81重量%、前記アセチレンブラックが9重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状正極層を作製した。

【0053】また、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液にピッチ系炭素繊維(株式会社ペトカ社製商品名：メルブロンミルド)を前記共重合体の固形物が20重量%、前記ピッチ系炭素繊維が80重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状負極層を作製した。

【0054】さらに、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製し、このアセトン溶液をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $30\mu\text{m}$ のシート状固体ポリマー電解質層を作製した。

【0055】次いで、前記シート状正極層と表面が粗面化された前記アルミニウム箔(正極集電体)とをダブルロールラミネータを用いてそれぞれ積層し、シート状正極とし、同時に前記シート状負極層と銅箔(負極集電体)とをダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極とし、これらの正極、負極の間に前記シート状固体ポリマー電解質層を介在させ、ダブルロールラミネータを用いて積層した。この5層積層物を六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)がエチレンカーボネート(E

C) 一ジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(混合比2:1)に1モル/1溶解された電解液に前記シート状物を10分間浸漬して前記シート状正極層、シート状負極層およびシート状固体ポリマー電解質層に前記電解液を含浸させることにより前述した図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

【0056】(実施例2) 厚さ $15\mu\text{m}$ のA1箔に感光性ドライフィルムを被覆し、露光、現像処理により前記感光性ドライフィルムに微細な孔を形成した後、この感光性ドライフィルムをマスクとして水酸化ナトリウム溶液(エッティング液)により前記A1箔を選択的にエッティング除去することにより平均開口径 $15\mu\text{m}$ の微細な孔を約10000個/ $\text{cm}^2$ の密度で形成した。なお、前記A1箔の前記微細孔の開口率は約2%であった。得られたA1箔からなる集電体に実施例1と同様なシート状正極層をダブルロールラミネータを用いて積層してシート状正極を作製した。

【0057】次いで、前記シート状正極を用いた以外、実施例1と同様で、図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

(実施例3) 厚さ $12\mu\text{m}$ のCu箔に平均粒径 $8\mu\text{m}$ の炭化ケイ素粉末を圧縮空気と共に吹き付けてサンドブラスト処理を行うことにより表面を粗面化した。得られたCu箔の平均粗さ(R)は、約 $2\mu\text{m}$ であった。つづいて、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液にピッチ系炭素繊維(株式会社ペトカ社製商品名：メルブロンミルド)を前記共重合体の固形物が10重量部、前記ピッチ系炭素繊維が90重量部になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状負極層を作製した。次いで、得られた前記Cu箔からなる集電体に前記シート状負極層をダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極を作製した。

【0058】また、ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率；12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に実施例1と同様な前記粒子状のリチウムマンガン複合酸化物およびアセチレンブラックを前記共重合体の固形物が20重量%、前記リチウムマンガン複合酸化物が72重量%、アセチレンブラックが8重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状正極層を作製した。得られたシート状正極層と表面に粗面化処理が表面に施されていないA1箔(正極集電体)とをダブルロールラミネータを用いて積層してシート状正極を作製した。

THIS PAGE BLANK  
(USPTO)

【0059】次いで、前記シート状負極、シート状正極を用いた以外、実施例1と同様で、図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

(実施例4) 厚さ $10\mu\text{m}$ のCu箔に感光性ドライフィルムを被覆し、露光、現像処理により前記感光性ドライフィルムに微細な孔を形成した後、この感光性ドライフィルムをマスクとして塩化第二鉄溶液(エッチング液)により前記Cu箔を選択的にエッチング除去することにより平均開口径 $20\mu\text{m}$ の微細な孔を約10000個/ $\text{cm}^2$ の密度で形成した。なお、前記Cu箔の前記微細孔の開口率は約3%であった。得られたCu箔からなる集電体に実施例3と同様なシート状負極層をダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極を作製した。

【0060】次いで、前記シート状負極および実施例3と同様なシート状正極を用いた以外、実施例1と同様で、図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

(比較例1) まず、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率: 1.2重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に実施例1と同様なリチウムマンガン複合酸化物およびアセチレンブラックを前記共重合体の固形物が20重量%、前記リチウムマンガン複合酸化物が72重量%、前記アセチレンブラックが8重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状正極層を作製した。

【0061】また、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率: 1.2重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液にピッチ系炭素繊維(株式会社ペトカ社製商品名: メルブロンミルド)を前記共重合体の固形物が20重量%、前記ピッチ系炭素繊維が80重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $100\mu\text{m}$ のシート状負極層を作製した。

【0062】さらに、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率: 1.2重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製し、このアセトン溶液をキャスティングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ $30\mu\text{m}$ のシート状固体ポリマー電解質層を作製した。

【0063】次いで、前記シート状正極層と粗面化処理が施されていないアルミニウム箔(正極集電体)とをダブルロールラミネータを用いてそれぞれ積層し、シート状正極とし、同時に前記シート状負極層と粗面化処理が

施されていない銅箔(負極集電体)とをダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極とし、これらの正極、負極の間に前記シート状固体ポリマー電解質層を介在させ、ダブルロールラミネータを用いて積層した。この5層積層物を六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)がエチレンカーボネート(EC)-ジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(混合比2:1)に1モル/1溶解された電解液に前記シート状物を10分間浸漬して前記シート状正極層、シート状負極層およびシート状固体ポリマー電解質層に前記電解液を含浸させることにより前述した図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

10 【0064】得られた実施例1、2および比較例1のシート状正極から長さ $10\text{cm}$ の試料片をそれぞれ切り出した。これらの試料片を直径4mmの丸棒にそれらの正極層の面が外側になるように巻き付けた後、引伸ばすことにより前記正極層のひび、欠け、剥がれの有無を観察するすることにより正極層の曲げ強度を調べた。その結果、実施例1、2および比較例1の正極層はいずれもひび等が発生しなかった。したがって、表面が粗面化処理されたり、微細な孔が開口されたA1箔からなる集電体を用いた実施例1、2の正極は、表面処理がなされてないA1箔からなる集電体と実施例1に比べて活物質量を減少させてVDF-HFPの共重合体の量を相対的に多くしたシート状正極層とを積層した構造の比較例1の正極と同等の密着強度を有し、しかも比較例1の正極に比べて活物質の量を増大できる。

【0065】また、得られた実施例3、4および比較例1のシート状負極から長さ $10\text{cm}$ の試料片をそれぞれ切り出した。これらの試料片を直径4mmの丸棒にそれらの負極層の面が外側になるように巻き付けた後、引伸ばすことにより前記負極層のひび、欠け、剥がれの有無を観察するすることにより負極層の曲げ強度を調べた。その結果、実施例3、4および比較例1の負極層はいずれもひび等が発生しなかった。したがって、表面が粗面化処理されたり、微細な孔が開口されたCu箔からなる集電体を用いた実施例3、4の負極は、表面処理がなされてないCu箔からなる集電体と実施例3、4に比べて炭素質材料の量を減少させてVDF-HFPの共重合体

20 の量を相対的に多くしたシート状正極層とを積層した構造の比較例1の負極と同等の密着強度を有し、しかも比較例1の負極に比べて炭素質材料の量を増大できる。

【0066】さらに、得られた実施例1~4および比較例1の二次電池について、充電電流40mA、4.2V、10時間の定電流定電圧充電を行った後、2.7Vまで40mAの電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の1サイクル目および50サイクル目の放電容量を測定した。その結果、実施例1の二次電池はいずれも1サイクル目の放電容量が、225mAh、50サイクル目の放電容量が200mAh、実施例2の二次電池は

50

THIS PAGE BLANK  
(USPTO)

1サイクル目の放電容量が220mA h、50サイクル目の放電容量が198mA h、実施例3の二次電池は1サイクル目の放電容量が240mA h、50サイクル目の放電容量が216mA h、実施例4の二次電池は1サイクル目の放電容量が235mA h、50サイクル目の放電容量が215mA hで、高い放電容量を有することがわかった。したがって、実施例1～4のポリマー電解質二次電池は高容量化を実現することができる。これに対し、比較例1の二次電池は1サイクル目の放電容量が、200mA h、50サイクル目の放電容量が180mA hであった。

**【0067】**(実施例7) ポリビニリデンフロライドのN-メチル-2ピロリドン溶液に導電材としてのアセチレンブラックを前記ポリマーの固形物が50重量%、前記アセチレンブラック(AB)が50重量%になるように添加して導電性懸濁物を調製した。この懸濁液を粗面化処理が施されていない厚さ10μmのA1箔にキャスティングにより成膜し、自然対流式空気乾燥器で90℃の温度にて乾燥することにより導電性を有する平均厚さ約3μmのPVDF-AB複合皮膜を形成した。つづいて、前記A1箔のPVDF-AB複合皮膜に実施例1と同様なシート状正極層を前記VDF-HFP共重合体の軟化点付近の温度で加熱しながらダブルロールラミネータを用いて積層してシート状正極を作製した。

**【0068】**次いで、前記シート状正極を用いた以外、実施例1と同様で、図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

(実施例8) 実施例7と同様な導電性懸濁物を、粗面化処理が施されていない厚さ12μmのCu箔にキャスティングにより成膜し、自然対流式空気乾燥器で90℃の温度にて乾燥することにより導電性を有する平均厚さ約3μmのPVDF-AB複合皮膜を形成した。つづいて、前記Cu箔のPVDF-AB複合皮膜に実施例3と同様なシート状負極層を前記VDF-HFP共重合体の軟化点付近の温度で加熱しながらダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極を作製した。

**【0069】**次いで、前記シート状負極および実施例3のシート状正極を用いた以外、実施例1と同様で、図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。得られた実施例7のシート状正極および実施例8のシート状負極について前述したのと同様な方法により剥離試験を行った。その結果、実施例7においては正極層のひび、欠け、部分的な剥離は皆無であった。また、実施例8においては負極層のひび、欠け、部分的な剥離は皆無

\*であった。

**【0070】**また、得られた実施例7、8の二次電池について、充電電流40mA、4.2V、10時間の定電流定電圧充電を行った後、2.7Vまで40mAの電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の1サイクル目および50サイクル目の放電容量を測定した。その結果、実施例7、8の二次電池はいずれも1サイクル目の放電容量が、225mA h、50サイクル目の放電容量が216mA hで、高い放電容量を有することがわかつた。

10 したがって、実施例7、8のポリマー電解質二次電池は高容量化を実現することができる。

**【0071】**

**【発明の効果】**以上詳述したように、本発明によれば表面性状が改質されたアルミニウム箔からなる集電体を用いることによって活物質量を多くした正極層でも前記集電体に対して良好に密着でき、前記正極を前記負極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記正極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い正極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を提供することができる。

**【0072】**また、本発明によれば表面性状が改質されたCu箔からなる集電体を用いることによって炭素質材料の量を多くした負極層でも前記集電体に対して良好に密着でき、前記負極を前記正極および固体ポリマー電解質層と積層する際や、組み立てられたポリマー電解質二次電池の屈曲する際に前記負極層と前記集電体との間での剥離が防止された信頼性の高い負極を備え、かつ高容量化が達成されたポリマー電解質二次電池を提供することができる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図1】**本発明に係るポリマー電解質二次電池を示す斜視図。

**【図2】**本発明の正極の集電体に用いられるA1箔を示す正面図。

**【図3】**本発明の正極の集電体に用いられる別のA1箔を示す断面図。

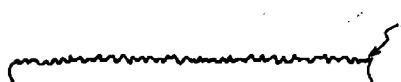
**【図4】**本発明の負極の集電体に用いられるCu箔を示す正面図。

**【図5】**本発明の負極の集電体に用いられる別のCu箔を示す断面図。

**【符号の説明】**

1、3…集電体、2…正極層、4…負極層、5…ポリマー電解質層、6、7…孔。

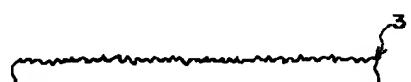
【図2】



【図3】

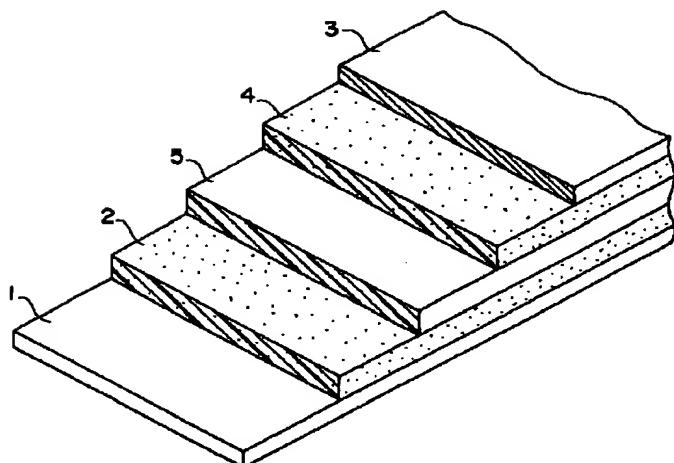


【図4】



THIS PAGE BLANK (UP TO)

【図1】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号 庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

Z

B

(72) 発明者 安斎 和雄

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社内

THIS PAGE BLANK  
USPTO.